

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-211724

(43)Date of publication of application : 24.08.1989

(51)Int.Cl.

G02F 1/133

(21)Application number : 63-037772

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1988

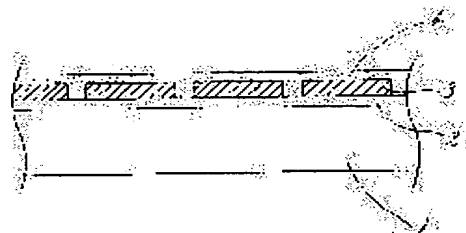
(72)Inventor : FURUHASHI HIROYUKI
YAMAGUCHI KANICHI
KOBAYASHI KESANAO

(54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve coatability of an orienting material on a substrate and to form a uniform and smooth orienting film by admixing an organopolysiloxane compd. and/or an F-contg. surface active agent to the orienting material.

CONSTITUTION: A liquid crystal display element is provided with an orienting film 4 consisting of a material contg. at least one kind of siloxane compd. and/or a surface active agent selected from a group of organopolysiloxane compds. and a group of F-contg. surface active agents. Thus, a uniform and smooth orienting film 4 is obtd. on a substrate even if the substrate is one considered to be difficult for forming uniform coating, with an orienting material such as those having a color filter 3 or light shielding film, etc., thereon, or those having unevenness on the surface, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平1-211724

⑤ Int. Cl.⁴

G 02 F 1/133

識別記号

3 1 7

庁内整理番号

8806-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)8月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 液晶表示素子

⑮ 特 願 昭63-37772

⑯ 出 願 昭63(1988)2月19日

⑰ 発明者 古 橋 弘 幸 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑱ 発明者 山 口 寛 一 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑲ 発明者 小 林 架 装 直 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
⑳ 出 願 人 三 洋 電 機 株 式 有 限 公 司 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
㉑ 出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 有 限 公 司 神奈川県南足柄市中沼210番地
㉒ 代 理 人 弁 理 士 河 野 登 夫

明 細 書

1. 発明の名称 液晶表示素子

2. 特許請求の範囲

1. オルガノポリシロキサン化合物群及びフッ素系界面活性剤群の中から選ばれた少なくとも1種のシロキサン化合物及び／又は界面活性剤を含む材料からなる配向膜を備えることを特徴とする液晶表示素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、配向材を塗布した通常の透明電極が形成された2枚の基板を配向方向が直交するように対向させ、その間に液晶を封入してなる液晶表示素子であって、基板表面に対するスレ性及びステップカバレージ（段差被覆性）に優れた配向材からなる配向性及び配向安定性に優れた配向膜を備える液晶表示素子に関する。

〔従来の技術〕

従来、液晶表示素子、特に電界の作用により動作する電気光学的効果を利用したネマティック液

晶表示素子としては、透明電極を設けたガラス基板上に、各種の有機高分子材料からなる配向材を塗布した後、布等で一方に擦って配向処理した後、擦り方向が互いに直交するように基板を対向させ、この基板間に液晶を封入した構成のものがあつた。このような用途に用いられる有機高分子材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、アロキド樹脂、ウレタン樹脂、レゾルシン樹脂、フuran樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリビニルブチラート、ポリスルホン、ポリアミド、ポリカーボネード、ポリアセタール、ポリエチレン、セルロース系樹脂、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、メルカプト系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤、ビス

コース、ポリメチル- α -シアノアクリレート等が挙げられる。

しかし、これらを素材とする高分子膜は液晶配向の均一性が充分とは言えず、また耐熱性及び配向の長期安定性もまた充分とは言いがたい。

このため、これら配向の均一性等が厳しく要求される場合には、これらに関し優れた物性を有するポリイミドが用いられていた。ポリイミドを用いた配向膜の製造方法としては、

(1)ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を溶媒に溶解したものをスピンコート、印刷等によって塗布後、加熱熱化してポリイミド配向膜を形成する方法、

(2)可溶性のポリイミドを溶媒に溶解したものをスピンコート、印刷等によって塗布後、乾燥してポリイミド配向膜を形成する方法

等が知られており、溶媒としては、溶解力の強い極性溶媒、例えばNMP（N-メチル-2-ピロリドン）、DMAC（ジメチルアセトアミド）、DMF（ジメチルホルムアミド）、DMSO（ジメチルスル

ホキシド）等が用いられていた。

（発明が解決しようとする課題）

しかし、前述した方法にて形成される配向膜を備える従来の液晶表示素子には、基板上に塵、汚れ等が存在している場合、塗布の際にハジキ、凹凸が生じ、均一に配向材を塗布することが困難であるという製造上の問題点があった。また、カラーフィルタ、遮光膜等を形成した基板上に配向材を塗布する場合も、カラーフィルタ、遮光膜等の材質如何によっては、同様の問題点があった。さらに、基板自体に凹凸が存在する場合も、同様の問題点があった。このため、溶媒中にエチルセロソルブ（正式名称：エチレングリコールモノエチルエーテル）、ブチルセロソルブ（正式名称：エチレングリコールモノブチルエーテル）、酢酸エチルセロソルブ（正式名称：エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート）、酢酸ブチルセロソルブ（エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート）等を添加することにより、配向材の塗布性を向上させる等の改良が行われていた。

3

しかし、これらを添加すると配向材の溶媒に対する溶解性が低下するという問題があるため、添加量を極端に多くすることはできず、このため、かかる改良による均一塗布性の向上には限界があった。

本発明は以上の事情に鑑みてなされたものであって、カラーフィルタ、遮光膜等が形成されている基板、表面に凹凸が存在する基板等のような配向材を均一に塗布することが一般に困難とされる基板を素材としても、均一かつ平坦な配向膜を形成することを実現することにより、配向性及び配向安定性に優れた液晶表示素子を提供することを目的とする。

（課題を解決するための手段）

上記目的を達成するために、本発明者は配向材としてオルガノポリシロキサン化合物又はフッ素系界面活性剤を添加したものをを用いれば塗布性が改良されるという知見に基づき本発明を完成した。

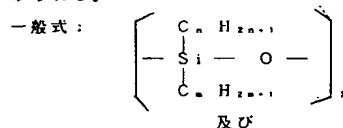
すなわち、本発明に係る液晶表示素子は、オルガノポリシロキサン化合物群及びフッ素系界面活

4

性剤群の中から選ばれた少なくとも1種のシロキサン化合物及び／又は界面活性剤を含む材料からなる配向膜を備えることを特徴とする。

以下、具体的に説明する。

本発明の実施に用いるオルガノポリシロキサン化合物としては、例えばジアルキルシロキサン単位とオキシアルキレン単位とが交互に直鎖状に現れる下記一般式で表されるシロキサンポリマーが挙げられる。



及び



式中、m及びnは1～4の整数であり、pは2～5の整数、また、Xは10～100の整数、また、Yは25～350の整数である。

オルガノポリシロキサン化合物としては、重量平均分子量（以下、「平均分子量」という。）が

5

6

1800~40000 のものを用い得ることができ、3500~16000 のものが好ましい。

また、フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロカルボン酸とポリアルキレングリコールとの反応により得られるエステル、高フッ素化アルコール又は過フッ素化アルコールとポリアルキレングリコールとの反応より得られる下記一般式で表されるエーテル等を用いることができる。

一般式： $\text{Rf}(\text{CO})_p(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_q\text{OR}$

式中、Rfは炭素数2~12、好ましくは炭素数5~8のフッ素化アルキル基であり、Rは水素原子又はRf(CO)_pであり、nは2~5の整数であり、pは4~40の整数であり、qは0又は1である。ここで、pが0である場合は、nは好ましくは4~15の整数であり、より好ましくは5~10の整数である。また、pが1である場合は、nは好ましくは8~35の整数である。

ここで、フッ素化アルキル基Rfは下記一般式で

表されるものが好ましい。

一般式： $\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{C}_p$

式中、kは2~12の整数であり、qは0~5の整数であり、qが0であり、且つpが1である場合は、k+qの合計は12を越えない。

かかるフッ素系界面活性剤の好ましい平均分子量は300~3500であるが、より好ましくは450~2600である。

また、他のフッ素系界面活性剤として、40重量%（以下、「%」という。）以上のフッ素を含有し、末端の少なくとも3個以上の炭素原子が十分にフッ素化されている炭素数3~20のRf基を含有するアクリレート又はメタクリレートと、ポリオキシアルキレンアクリレート又はポリオキシアルキレンメタクリレートとの共重合体であって、Rf基含有アクリレートモノマー単位又はRf基含有メタアクリレートモノマー単位が共重合体の重量に基づいて25~70%のものを用い得る。ここでRf基は一価の飽和脂肪族基であり、直鎖又は枝別れ、

7

さらに分子量が十分に大きい場合は環式又はこれらを組み合わせた構造を有しているものであっても良い。なお、フルオロ炭素基間に安定な結合を与え、しかも充分な効果を発揮するためには、Rf基の炭素数は3~20、好ましくは6~12であって、且つ40%以上、好ましくは50%以上の炭素原子にフッ素原子が結合していることが望ましい。40%未満では本発明の効果を十分に奏することができない。また、フッ素原子はRf基の末端に局在していることが好ましい。なお、Rf基を構成する炭素数が2以下でもRf基含有モノマーの共重合体に対する比率を高くすれば、フッ素含有率を高くすることはできるが、フッ素原子の絶対含有量が不足するため、また、共重合体中のフッ素が局在化していないため、本発明の効果を十分に奏することができない。また、Rf基の末端の炭素原子が十分にフッ素化されている必要がある。すなわち、Rf基はその末端が例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ の如く、Rf基が一般式 $\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{C}_p$ （nは3以上の整数）で表されるように完全に又はほぼ完全にフッ素化され

8

たアルキル基でなければならない。

一方、Rf基の炭素数が21以上では、フッ素含有量が多いものでは、得られる共重合体の溶媒に対する溶解性が低くなり、また、フッ素含有量が少ないものでは、炭素原子に結合するフッ素原子の局在化が充分でないため、いずれの場合も充分な効果を奏し得なくなる。

なお、共重合体中の可溶性部分は、ポリオキシアルキレン基 $(\text{OR}')_x$ であって、

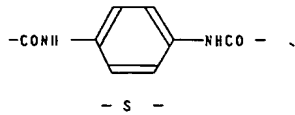
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、

等で表される炭素数2~4のものが好ましい。ポリオキシアルキレン基中のオキシアルキレン単位は、ポリオキシプロピレンのホモポリマー、2種以上のオキシアルキレンが不規則に分布したポリマー、直鎖又は分枝鎖のオキシプロピレン及びオキシエチレン単位又は直鎖又は分枝鎖のオキシプロピレン単位又はオキシエチレン単位がブロックとして存在するものであっても良い。このポリオキシアルキレン鎖は1又は2以上の連鎖結合、例えば、

9

-171-

10

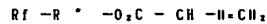


等で結合され、又はこれらを分子内に含むものであっても良い。ここで、原子価が3以上の連鎖結合を用いると、分枝したオキシアルキレン単位を得ることができる。また、この共重合体を配向材に添加する場合に、所望の溶解度を得るためには、ポリオキシアルキレン基の分子量は250～2500であることが望ましい。

本発明で用いる上記共重合体は、例えばフルオロ脂肪族基含有アクリレート又はフルオロ脂肪族基含有メタアクリレートと、ポリオキシアルキレンアクリレート又はポリオキシアルキレンメタアクリレート、例えばモノアクリレート、ジアクリレート又はこれらの混合物とをラジカル開始重合させることによって製造することができる。なお、開始剤の濃度及び活性度、モノマー濃度、重合反応温度及びチオール化合物、例えば *n*-オクチルメルカプタンのような連鎖移動剤の添加量等を調

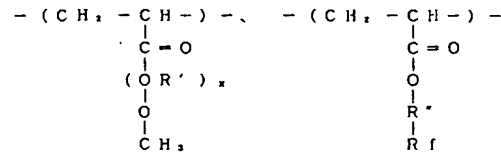
節することにより共重合体（ポリアクリレートオリゴマー）の分子量を調節することができる。

共重合体の一例として、フルオロ脂肪族基含有
アクリレート



例えば $C_6F_7SO_3N(C_4H_9)CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ をポリオキシアルキレンモノアクリレート

$\text{CH}_2=\text{CHCO}(\text{OR}')_x\text{OCH}_3$ と共重合させると下記一般式で表される繰り返し単位を有する共重合体が得られる。



式中、R' は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基、また、R'' はスルホンアミドアルキレン、カルボンアミドアルキレン、アルキレン等である。

上記フルオロ脂肪族基含有アクリレートは米国

1 1

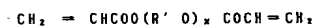
特許第2803615号、同第2642416号、同第2826564号、同第3102103号、同第3282905号および同第3304278号の各明細書に記載されている。上記共重合体の製造に使用されるポリオキシアルキレンアクリレート及び他の有用なアクリレートは市販のヒドロキシポリオキシアルキレン材料を用いることができ、例えば次のようなものが市販されている。

商品名 “ブルロニック”

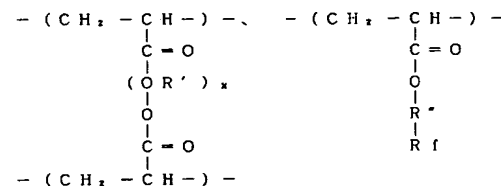
〔Pluronic (旭電化工業㈱製)〕、* アデカポリ
エーテル* (旭電化工業㈱製)、* カルボワック
ス* 〔Carbowax (グリコ・プロダクツ) (Glyco
Products Co. 製)〕、* トライトン* 〔Triton
(ローム・アンド・ハース) (Rohm and Haas Co.
製)〕、* P.E.G. (第一工業製薬㈱製)

これらを公知の方法でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルクロリド又は無水アクリル酸と反応させることによって製造できる。別に、公知の方法で製造したポリオキシアルキレンジアクリレート

1 2



例えば $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_y(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_z$ 、 $\text{CHCH} = \text{CH}_2$ を前記のフルオロ脂肪族基含有アクリレートと共重合させると、下記の繰返し単位を有するポリアクリレート共重合体が得られる。



本発明に使用される共重合体を製造するのに適する他のフルオロ脂肪族基含有末端エチレン系不飽和モノマーについては、米国特許第2592069号、第同2995542号、第同3078245号、第同3081274号、第同3291843号及び第同3325163号の各明細書に、また、前記フルオロ脂肪族基含有末端エチレン系不飽和単量体を製造するのに適したエチレン系不飽和材料については米国特許第3574791号の明細書に記載されている。

13

14

本発明の実施に使用される共重合体はフルオロ脂肪族基含有アクリレート又はフルオロ脂肪族基含有メタアクリレートとポリオキシアルキレンメタクリレートとの共重合体であってオリゴマー重畳全体に対して25〜70%のフルオロ脂肪族基含有モノマー単位を含有している。フルオロ脂肪族基含有モノマー単位が25%未満であると効果が十分でなく、逆に70%を超えると溶媒に対する溶解性が低下して好ましくない。

本発明に使用される共重合体の平均分子量は2500〜100000が好ましく100000を超えると溶媒に対する溶解性が低下するので好ましくない。

本発明に使用される共重合体は、フルオロ脂肪族基含有モノマー単位に対してフルオロ脂肪族基含有アクリレートを50〜100%含み、且つ、Rf基を含まないポリオキシアルキレンアクリレートモノマー単位を共重合体の全重量に対して15%以上有するものが好ましく、フルオロ脂肪族基含有アクリレートとポリオキシアルキレンアクリレートとの共重合体が特に好ましい。フルオロ脂肪族基

含有メタクリレートがフルオロ脂肪族基含有モノマー単位に対して50%以上になると溶媒に対する溶解性が低下する。またポリオキシアルキレンアクリレートモノマー単位が共重合体の全重量に対して15%未満の場合、配向膜にピンホールが発生しやすい。

本発明で使用されるオルガノポリシロキサン化合物又はフッ素系界面活性剤の好ましい配合比は、配向材（溶媒を除いた塗布成分）に対して0.0002〜5%の範囲であり、0.001〜3%の範囲がより好ましい。オルガノポリシロキサン化合物又はフッ素系界面活性剤の配合比は0.0002%未満では効果が不十分であり、また5%を超えると配向性が悪化する。

〔作用〕

本発明では、配向材にオルガノポリシロキサン化合物及び／又はフッ素系界面活性剤を添加したので、配向材の基板に対するヌレ性・ステップカバレッジが改善され、液晶表示素子が備える配向膜の配向性及び配向安定性が向上する。

15

〔実施例〕

アルカリ溶出防止のための SiO_2 膜を常法により1000Åの厚さに形成した1.1mm厚のソーダガラス基板上に透明電極であるITO膜を常法により1300Åの厚さに形成する。このITO膜を常法によりエッチングし、幅0.2mmで電極と電極のすきまが20μmであるストライプ電極を形成する。

透明電極上に特願昭62-239777号(P87-2620)記載の顔料を含む有機感光性組成物によりストライプ状のカラーフィルタパターンを形成する。カラーフィルタパターンの形状は幅0.2mmで厚さは1.5μmである。

このカラーフィルタパターン上にポリアミド酸溶液タイプの配向材である"PIX"(日立化成工業製)を常法により塗布する。PIXは乾燥後の膜厚が1000Åになるように溶液中の塗布成分の濃度は6%に調整されている。また溶媒はNMPである。塗布直後は均一に塗布されているが、配向材のカラーフィルタに対するヌレ性が不十分のためカラーフィルタパターンの端からハジキが発生し、均

16

一旦つ平坦に塗布することは困難であった。第2図はかかる従来方法によって得られた液晶表示素子の断面図を表している。図において、1は SiO_2 を形成したソーダガラス基板であり、該基板1上にストライプ状の透明電極2が形成され、該透明電極2上には、カラーフィルタ3が形成され、透明電極2及びカラーフィルタ3には配向膜4が形成されている。図より明らかなように、凹凸のある配向膜が形成されていることが分かる。

一方、配向材中に塗布成分に対してフッ素系界面活性剤を0.5%添加したものをを用いるとヌレ性が充分なためハジキが生じず容易に塗布することができた。第1図は本発明に係る薄膜形成方法によって得られた液晶表示素子の断面図を表している。図において第2図と同一の番号が付された部材は第2図のものと同一又は対応する部材である。図より明らかなように、凹凸のない配向膜が形成されていることが分かる。

対向する基板にも同様に幅0.5mmのストライプ電極を形成し、配向膜を形成した。

17

18

両方の基板を常法によりラビングし、配向膜の間のすきまが 8μ になるようにスペーサを介して貼り合わせ、液晶を封入した。なお、基板としては、ガラス基板を用いたが、この他、プラスチックボード、プラスチックフィルム等を用いることができる。

その結果、界面活性剤を添加しない配向材を塗布した方は、配向膜のハジキ部で配向不良が発生し、均一な配向を得ることができなかったが、本発明による界面活性剤を添加した配向材を塗布した方は均一な配向が得られ、また配向の長期安定性も十分であった。

(発明の効果)

以上詳述したように、本発明における液晶表示素子においては、配向材中にオルガノポリシロキサン化合物及び又はフッ素系界面活性剤が配合されているので、基板に対する配向材の塗布性が向上し、均一かつ平坦な配向膜を形成することが可能になるため、配向性及び配向安定性に優れている。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る液晶表示素子の断面図、

第2図は従来の液晶表示素子の断面図である。

1 … SiO_2 を形成したソーダガラス基板

2 … 透明電極

3 … カラーフィルタ

4 … 本発明の液晶表示素子の配向膜

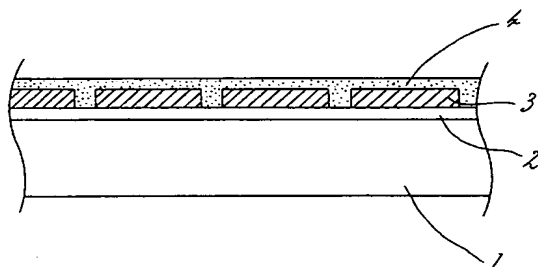
4' … 従来の液晶表示素子の配向膜

特 許 出 願 人 三洋電機株式会社

外 1 名

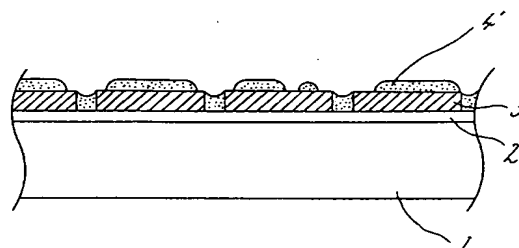
代理人 弁理士 河 野 登 夫

1 9



第 1 図

2 0



第 2 図